creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000264574

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2015년 2월

석사학위 논문

LED 봉지재용 실리카 나노입자를 함유한 Phenyl-vinyl 기반의 Polysiloxane 수지의 합성 및 DBR 다공성 실리콘 기반의 VOC센서 개발

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

신 기 루

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LED 봉지재용 실리카 나노입자를 함유한 Phenyl-vinyl 기반의 Polysiloxane 수지의 합성 및 DBR 다공성 실리콘 기반의 VOC센서 개발

Synthesis of Silica Nanoparticle Embedded Phenyl-Vinyl-Based Polysiloxane Resins for LED Encapsulants and Development of VOCs Sensor Based on DBR Porous Silicon

2015년 2월 25일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

신 기 루

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LED 봉지재용 실리카 나노입자를 함유한 Phenyl-vinyl 기반의 Polysiloxane 수지의 합성 및 DBR 다공성 실리콘 기반의 VOC센서 개발

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2014년 10월

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

신 기 루

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

신기루의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 고 문 주 (인)

위 원 조선대학교 교수 손 홍 래 (인)

위 원 조선대학교 교수 이 재 관 (인)

2014년 11월

조 선 대 학 교 대 학 원

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS i
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS iv
LIST OF TABLE v
LIST OF SCHEMES vi
LIST OF FIGURES vii
ABSTRACT ix

Chapter One.

Synthesis of Silica Nanoparticle Embedded Phenyl-Vinyl-Based Polysiloxane Resins for LED Encapsulants 1

1. Introduction 2

2. Experiment 4

2.1. Generals 4

2.2. Synthesis 4

2.2.1. Preparation of Phenyl-vinyl-oligosiloxane 4

2.2.1.1 Synthesis of diphenylsilanediol 4

2.2.1.2 Synthesis of Phenyl-vinyl-oligosiloxane resin 5

2.2.2 SiO_2 nanoparticle surface modification 6

2.2.3. Fabrication of SiO_2 nanoparticle surface modification embedded polysiloxane 7

3. Results and Discussion 9

3.1. measurements 9

3.2. Synthesis and Characterization of Phenyl- vinyl-oligosiloxane (PVO) resins..... 9

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

3.3. Synthesis and Characterization of SiO_2 nanoparticle surface modification 10

3.4. Synthesis and Characterization of PVO resin using SiO_2 nanoparicle surface modification 13

3.4.1. thermal curing of SiO_2 nanoparticle surface modification embedded polysiloxane via hydrosilylation reaction 13

3.5. Optical properties of SiO2 nanoparticle surface modification embedded polysiloxane 14

3.5.1. Transmittance 14

3.5.2. Reflective index, hardness..... 15

4. Conclusion 17

5. Reference 18

6. Appendix 19

Chapter Two.

Development of VOCs Sensor Based on DBR Porous Silicon 23

1. Introduction..... 24

2 Experimental Section..... 26

2.1. Materials & Instrument..... 26

2.1.1. Materials..... 26

2.1.2. Instrument..... 26

2.2. Experiment..... 27

2.2.1. Preparation of DBR Porous Silicon Sample..... 27

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.2 Optical characterization of DBR Porous Silicon..... 28

2.2.3 Detection of Naphtha vapors by DBR Porous Silicon..... 28

3. Results and Discussion..... 30

3.1. Preparation result of the DBR PSi..... 30

3.2. Detection result of Naphtha vapors by DBR Porous Silicon... 33

4. Conclusion..... 36

5. Reference 37

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

BH	Batium hydroxide monohydrate
DBR	Distributed bragg reflectors
DCDP	Dichlorodiphenylsilane
DPSD	Diphenylsilanediol
FWHM	Full-width at half-maximum
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy
HF	Hydrofluoric acid
LED	Light emitting diode
nm	Nanometer
PH4	Phenyltris(dimethylsiloxy)silane
PVO	Phenyl-vinyl-oligosiloxane
VTMS	Vinyltrimethoxysilane

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF TABLES

Table 1 Propertie of Metal oxides

Table 2 Component of Naphtha

Table 3 Organic Solution Vapor Pressure (25℃, 1atm)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF SCHEMES

Scheme 1 Reaction scheme of Compound 1

Scheme 2 Reaction scheme of Compound 2

Scheme 3 Reaction scheme of Compound 3

Scheme 4 Reaction scheme of Compound 4

Scheme 5 Mechanism of Si oxidation during the formation of PSi

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF FIGURES

Figure 1 FT-IR data of (A) pure SiO_2 nanoparticle, (B) SiO_2 nanoparticle surface modification

Figure 2 Procedure of polysiloxane-based resin using SiO_2 nanoparticle surface modification

Figure 3 Transmittance of SiO_2 nanoparticle surface modification embedded polysiloxane after curing at 150℃

Figure 4 Hardness of SiO_2 nanoparticle surface modification embedded polysiloxane

Figure 5 ^{1}H-NMR spectra of Compound 1

Figure 6 ^{13}C-NMR spectra of Compound 1

Figure 7 ^{1}H-NMR spectra of Compound 2

Figure 8 ^{13}C-NMR spectra of Compound 2

Figure 9 Bench setup for optical characterization of DBR PSi

Figure 10 Setup of Naphtha vapors by DBR Porous Silicon

Figure 11 principle of reflectivity spectrum

Figure 12 DBR Porous Silicon of reflectivity spectrum

Figure 13 Reflectivity peak shift according to Organic Solution Vapor Pressure

Figure 14 A plot for the relationship between the different vapor pressures of three analytes and change of wavelength

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 15 DBR Porous Silicon of reflectivity spectrum under Laser

Figure 16 Reproducibility of VOCs Sensing

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

Synthesis of Silica Nanoparticle Embedded Phenyl-Vinyl-Based Polysiloxane Resins for LED Encapsulants and Development of VOCs Sensor Based on DBR Porous Silicon

Shin Gee Roo
Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

chapter one. The metal oxide nanoparticle embedded phenyl-vinyl-based polysiloxane resins were synthesized from the reaction of phenyl-vinyl-oligosiloxane (PVO), phenyltris(dimethylsiloxy)silane, and hydride-modified silica nanoparticles in ethylene glycol dimethyl ether through hydrosilylation with Pt catalyst at 150 °Cfor3h.PVO has been was synthesized by nonhydrolytic sol-gel condensation process from the reaction of vinyltrimethoxysilane (VTMS) and diphenylsilanediol (DPSD). Hydride-modified silica nanoparticles were synthesized from a direct reaction of silica nanoparticle in neat chlorodimethylsilane solution. Hydride-silica nanoparticles were characterized using FT-IR spectroscopy. The silica nanoparticle embedded phenyl-vinyl-based polysiloxane resins exhibited a refractive index of 1.561, transmittance of 89.9%, and hardness of 48 (shore D).

chapter two. Adsorption and desorption characteristics of Distributed

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Bragg Reflector porous silicon (PSi) were investigated under the exposure of organic vapors. Distributed Bragg Reflector porous silicon samples were prepared by an electrochemical etch of p++-type silicon.
The etching solution consisted of a 3:1 volume mixture of aqueous 48% hydrofluoric acid and absolute ethanol. The typical etch parameters for the generation of photoluminescent Bragg-reflective porous silicon involved a periodic square wave current with 50 repeats. The surface of Distributed Bragg Reflector porous silicon was characterized by a FT-IR spectroscopy.
The shift of reflection band to the longer wavelength under the exposure of various organic vapors were observed.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Chapter One.

Synthesis of Silica Nanoparticle Embedded Phenyl-Vinyl-Based Polysiloxane Resins for LED Encapsulants

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1. Introduction

발광 다이오드(LED)는 긴 수명과 낮은 전압의 사용 그리고 높은 발광효율의 특성을 가지기에 빛과 디스플레이 응용을 위해 많은 연구가 진행되어지고 있다. 그들의 에너지 효율성과 내구성 때문에 LED는 가까운 미래에서 광 영역의 가장 강력한 후보가 될 것이라고 예상된다. 백색 LED의 빛 효율 향상에 대한 연구는 LED 빛에 대한 개발에서 주요 쟁점이다.[1-4]

일반적으로 전구체가 혼합된 캡슐화 수지는 LED 칩을 보호하는 것 뿐만 아니라 백색의 빛을 얻기 위해 사용된다. 그리고 열, 수분, 용매, 화학적 저항, 높은 투명도와 같은 특성들이 꼭 필요한 요소가 된다. 특히 LED 칩으로부터 열복사가 LED 패키징의 온도를 증가시키기 때문에 높은 온도에 저항해야 하며, 이러한 열에 의하여 빛의 효율을 감소시키고 황변 현상을 일으킨다. 따라서 봉지재의 필수적인 특성은 높은 온도의 저항성을 가져야한다.[5] 그리고 LED 칩의 굴절률이 일반적으로 2.0 이상이기 때문에 봉지재의 높은 굴절률은 효과적인 빛의 방출을 위해 필요하다.[6,7]

일반적으로 LED봉지재는 주로 에폭시 수지 계열과 실리콘 수지 계열 두 가지로 나눌 수 있다. bisphenyl-A epoxy 와 같은 에폭시 수지들은 개발된지 50년 이상이 되었으나 우수한 접착성과 전기적 특성 및 기계적인 성질로 인하여 현재에 이르러서도 광범위하게 사용되어지고 있다. 하지만 이러한 수지들은 UV노출과 열분해에 의한 황변에 민감하다. 이에따라서 빛 저항과 우수한 투과율, 200 ℃ 이상에서도 견딜 수 있는 열적 안정성이 좋은 실록산을 기반으로 하는 실리콘 봉지재가 또다른 봉지재의 후보가 된다. 실리콘 봉지재는 메틸 또는 페닐치환기의 비율에 따라서 1.41 ~ 1.55 사이의 굴절률을 갖게 되는데, 이는 평균수치인 1.55정도의 에폭시 수지에 비해 낮은 굴절률을 갖는다. 이러한 이유때문에 봉지재에 투명하고 굴절률이 높은 ZrO_2, SiO_2, TiO_2, ZnO 등을 첨가하여 굴절률을 높이고 있다.

따라서 본 연구에서는, table 1 과 같은 굴절률이 높은 여러종류의 금속산화물 중 Silica를 이용하여 SiO_2 의 표면을 Chlorodimethylsilane을 이용하여 개질시킨 후, 실록산 기반인 Phenyl-vinyl-oligosiloxane (PVO) resin 사이

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

의 수소규소화 반응(hydrosilylation) 통해 제조하였다. 그리고 이러한 수지들은 경도, 굴절률 그리고 투과율의 특성을 조사하여 논의하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2. Experiment

2.1. Generals

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 모든 화합물의 합성은 아르곤 하에서 실행하였다. Dichlorodiphenylsilane (97%)과 Chlorodimethylsilane (97 %),과 Etylene glycol dimethyl ether ($C_4H_{10}O_2$,99%) **Alfa asear**에서 구입하였다. Silica (SiO_2 Nanopowder,12nmavg99.8%)와 barium hydroxide monohydrate($Ba(OH)_2{\cdot}H_2O$, BH, 98%)는 **Sigma-aldrich** 에서 구입하였으며, Magnesium sulfate anhydride ($MgSO_4$, 99%), Sodium bicarbonate($NaHCO_3$, 99.5%), Toluene, Diethyl Ether는 **OCI**에서 구입하여 사용하였다. 용매들은 아르곤 하에 sodium/benzophenone을 사용하여 24시간 이상 환류 시킨 후 사용하였다. Phenyltris(dimethylsiloxy)silane(PH4),Platinum cyclovinylmethyl-siloxane complex ($Pt^0{\cdot}[CH_2{=}Ch(Me)SiO]_4$, Pt catalyst)와 Vinyltrimethoxysilane (VTMS)은 **㈜다미폴리켐**에서 구입하여 사용하였다.

2.2. Synthesis

2.2.1. Preparation of Phenyl-vinyl-oligosiloxane

2.2.1.1. Synthesis of diphenylsilanediol (Compound 1)

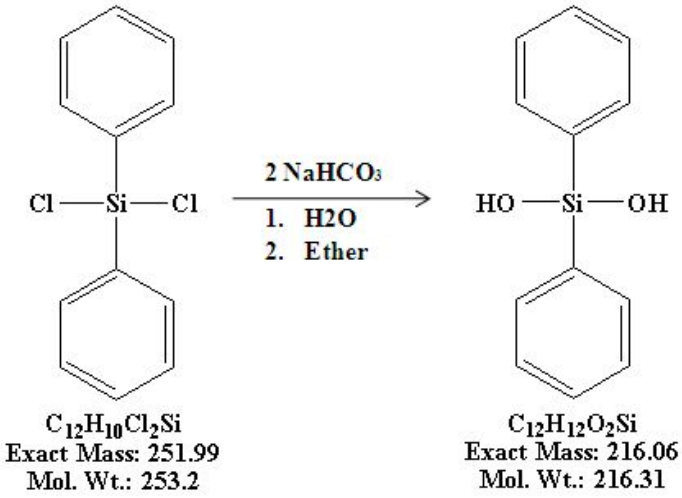
반응 조건은 scheme 1에 보여주었다. 2구 플라스크 (2L)에 증류수 800 mL와 Sodium bicarbonate 50 g ($NaHCO_3$, 78.7 mmol)을 넣고 교반시켜 완전히 용해시킨다. 그런 다음 얼음물을 이용해 저온(0℃)으로 냉각 시킨 후, Dichlorodiphenylsilane (DCDP) 75 g ($Cl_2Si(C_6H_5)_2$, 39.5 mmol)을 Dropping funnel에 취해 천천히 첨가시킨다. 첨가가 완료되면 반응이 완전히 완료시키기 위해 약 1시간 정도 교반을 유지한다. 반응이 완료되면 Diethyl Ether 1 L를 첨가하여 생성물을 추출하고 분별 깔때기를 사용해 유기층만 취한다. 얻어진 유기 층은 Magnesium sulfate anhydride ($MgSO_4$)를 이용해 여분의 수분을 제거하고 뷰흐너 깔때기를 사용해 여과시킨다. 여과액은 감압 하에 가열

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

하여 용매(Diethyl Ether)를 완전히 제거하고 Toluene을 사용해 재결정을 실시한다. 최종적으로 얻어진 Diphenylsilanediol (DPSD, Compound 1)은 바늘 같은 백색의 결정으로 얻어졌으며 수율은 80 %이다. 얻어진 DPSD의 ^{1}H-NMR과 ^{13}C-NMR 데이터는 다음과 같다.

<Compound 1>



Scheme 1. Reaction scheme of Compound 1.

2.2.1.2. Synthesis of Phenyl-vinyl-oligosiloxane resin (Compound 2)

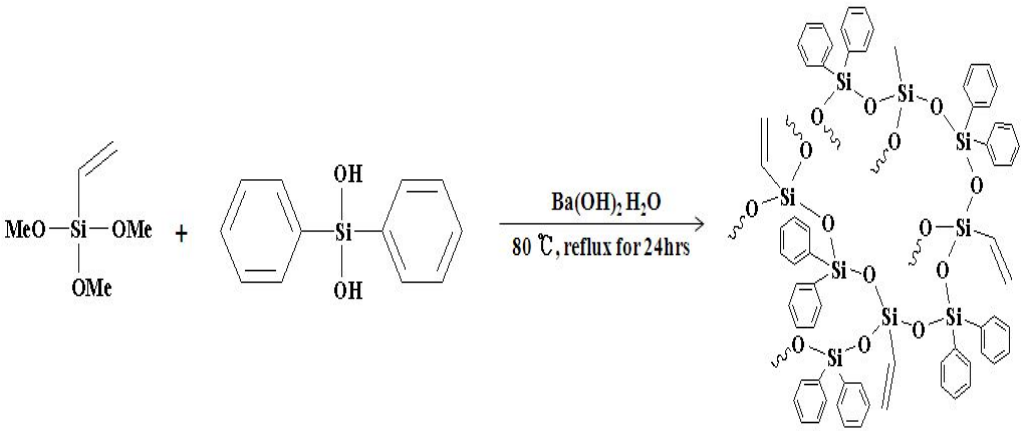
반응 조건은 scheme 2에 보여주었다. 100 mL 가지달린 플라스크에 DPSD와 VTMS 그리고 BH를 각각 15 g (0.07 mol), 10.28 g (0.07 mol) 그리고 0.026 g(0.0001 mol)을 첨가한다. 그런 다음 oil bath를 80℃의 온도로 고정하고 24시간동안 환류교반 시켰다. 반응 완료 후, 아세톤 50 mL를 사용해 필터 페이퍼로 여과를 실시하고 여과액은 감압 하에 가열하여 부산물인 메탄올을 완전히 제거한다. 얻어진 수지는 silica gel을 사용한 컬럼 크로마토그래피를 수행하였으며 전개 용매는 Acetone을 사용하였다. 마지막으로 얻어진 유기용매를 감압 하에 가열하여 제거한 다음 G4 (기공 크기 : 30 μm) 테플론 필

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

터로 여과시켜 깨끗하고 투명한 PVO 수지가 얻어졌다.

<Compound 2>



Scheme 2. Reaction scheme of Compound 2

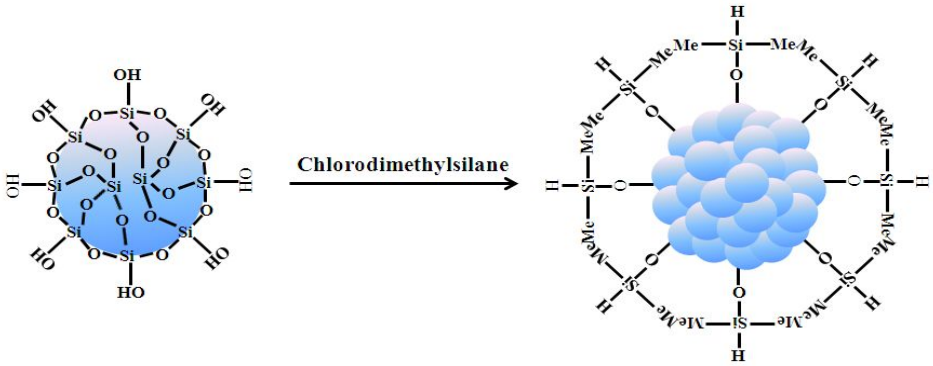
2.2.2. SiO_2 nanoparticle surface modification(Compound 3)

100 ml 가지달린 플라스크에 SiO_2 0.5 g (0.008 mol)를 첨가 후 Ar gas 하에서 교반시킨다. 그 다음 20 mL 실린지를 사용하여 Chlorodimethylsilane 1.5 g (0.016 mol)를 첨가 후 24시간 반응시킨다. 반응완료 후 ether 50 ml를 사용하여 뷰흐너 깔때기로 여과시킨다. 반응이 가지 않은 Chlorodimethylsilane을 제거하기 위하여 ether로 2~3회 세척한다. 합성된 생성물은 FT-IR을 이용하여 확인하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

<Compound 3>



Scheme 3. Reaction scheme of Compound 3

2.2.3. Fabrication of SiO_2 nanoparticle surface modification embedded polysiloxane (Compound 4)

앞에서 합성된 PVO 수지인 compound 3과 표면개질된 SiO_2 nanoparticle은 Pt 촉매하에 수소규소화 반응을 통해 제작되었다. 최종적으로 얻어지는 polysiloxane 기반의 hybrimer의 합성 절차는 scheme 4에 나타내었다.

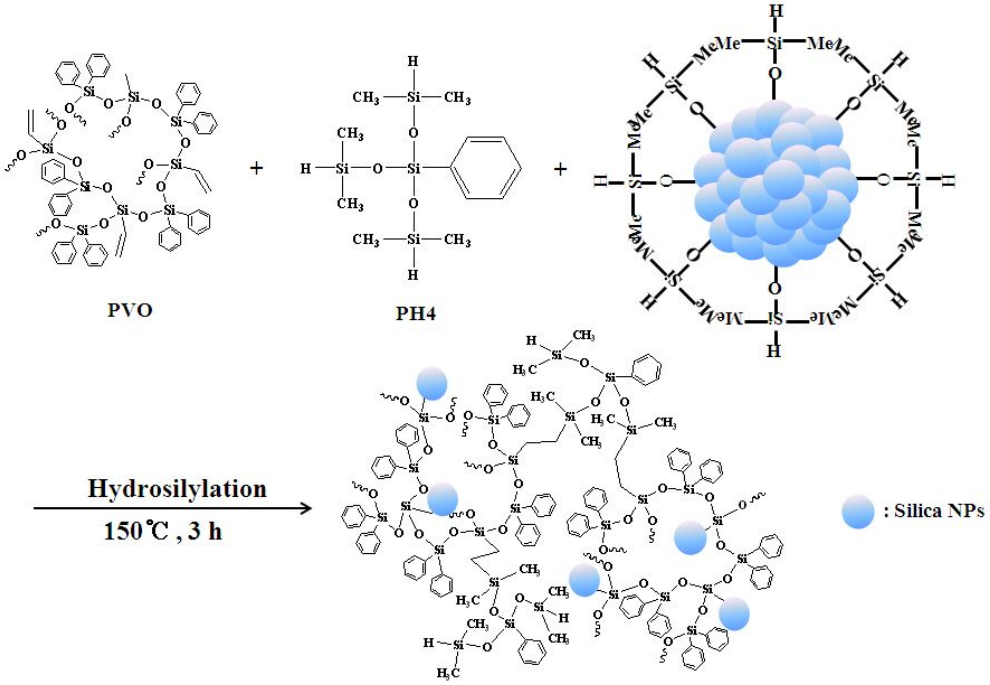
표면개질된 SiO_2 0.0052 g 를 80 mL Vial에 넣은 다음, Ethylene glycol dimethyl ether 75 mL를 첨가하여 1 h 동안 sonication을 실시한다. 그 다음 100 mL 플라스크에 PVO resin 2 g, PH4 0.6 g, Pt 촉매(Platinum cyclovinylmethyl-siloxane complex, $Pt^0 \cdot [CH_2{=}CH(Me)SiO]_4$) 와 sonication 시킨 SiO_2 를 첨가하여 30 min 정도 교반시킨다. 그 후 vaccum pump 를 이용하여 Ethylene glycol dimethyl ether를 모두 제거한다. 그 결과 투명한 혼합액이 만들어지게 되었다.

샘플의 모양을 성형하기 위해 유리 틀을 준비한 후, 이렇게 만들어진 유리 틀에 혼합액을 부은 후, 150℃에서 3시간동안 열 경화시켰다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

<Compound 4>



Scheme 4. Reaction scheme of Compound 4

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

3. Results and Discussion

3.1. measurements

샘플의 투과율은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 얻어졌으며, 굴절률은 refractometer (NAR-1T SOLID)로 측정하였다. 경도 측정은 스프링 식 경도 시험기의 일종인 Durometer (GS-702N)을 사용하여 측정하였다. 또한 ^{1}H-NMR과 ^{13}C- NMR데이터는 Bruker AC-300 MHz spectrometer를 통해 얻어졌다. FT-IR 스펙트럼은 diffuse reflectance(Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)방식을 이용한 Nicolet model 5700을 이용하여 측정 하였다.

3.2. Synthesis and Characterization of Phenyl-vinyl-oligosiloxane (PVO) resins

PVO resin의 합성 경로는 Scheme 1과 Scheme 2에 나타내었다. 먼저 PVO 수지를 합성하는데 필요한 전구체인 Diphenylsilanediol(DPSD)은 초기물질인 Dichlorodiphenylsilane의 chloro가 H_2O 반응하게되어 hydroxylation이 일어나고 하이드록시기로 치환된다. 이때 반응 중 생성되는 HCl은 sodium bicarbonate를 사용하여 중화시켰다. 반응 후, 얻어진 생성물은 ^{1}H NMR과 ^{13}C-NMR을 통하여 반응 여부를 확인하였다. Phenyl-vinyl-oligosiloxane (PVO) resins (Compound 2)은 두 전구체인 Vinyltrimethoxysilane (VTMS)과 Diphenylsilanediol (DPSD)을 촉매인Barium hydroxide monohydrate (BH)하에 1:1 몰 비율을 사용하여 비 가수분해 졸-겔 축합반응으로 합성되었다. 이 반응에서 BH는 VTMS와 DPSD 사이의 비 가수분해 졸-겔 축합반응을 촉진시키는 역할을 하며 총 silane의 0.1 mol%를 사용하였다. 비가수 졸-겔 축합반응은 DPSD와 VTMS에 있는 하이드록시기 (-OH)와 메톡시기 (-OMe) 사이의 축합반응을 통해 부산물인 메탄올이 생성되면서 siloxane bond가 형성된다. 실라놀기의 산소 원자에 있는 partial negative charge가 VTMS의 Si를 친핵성 공격을 하고 H 원자가 이동하면서 부산물인 메탄올이 생성된다.[11]

반응하여 얻어진 PVO 수지는 높은점성의 투명하고 깨끗한 oil 형태로 얻어

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

지게되었으며, ^{1}H NMR과 ^{13}C NMR을 통해 합성여부를 확인하였다. PVO resin의 굴절율은 1.538로 측정되었다.

3.3. Synthesis and Characterization of SiO_2 nanoparticle surface modification

우리는 금속산화물 중에서 굴절률이 가장 작은 Silicon oxide를 이용하여 실험을 진행하였다. 표면개질된 SiO_2 nanoparticle(Compound 3)은 Chlorodimethyl silane을 통해 합성되었다. 순수한 SiO_2 nanoparticle의 표면은 Si-OH group 으로 둘러 쌓여있다. Si-OH group은 R-Si(R')$_2$H 구조를 갖는 sliane 커플링제와의 반응으로 표면에 특정한 작용기를 추가시키는 표면개질 연구가 알려져있다. 여기서 R은 SiO_2 표면에 강하게 흡착이되어 -OH group과 반응하는 부분으로 일반적으로 methoxy, ethoxy, chloro기가 대표적이다. 그리고 (R')$_2$H 부분은 표면 개질 반응 후 표면에 위치할 작용기로써 또 다른 화학반응을 유도할 수 있는 부분이 된다.

본 연구에서는 Chlorodimethylsilane을 사용하여 chloro 가 -OH group과 반응하여 Si-O-Si 공유 결합을 형성하게 된다. 그 결과 Surface modification 이 완료된 SiO_2 를 용매를 모두 제거한 후, FT-IR을 측정한 결과 순수한 SiO_2 에서 확인되지 못한 Si-H (900 cm^{-1}, 2100 cm^{-1}) peak와 C-H (2900 cm^{-1}), Si-OH (3500 cm^{-1}), Si-O-Si (1100 cm^{-1})를 확인 할 수 있었다.

Collection @ chosun

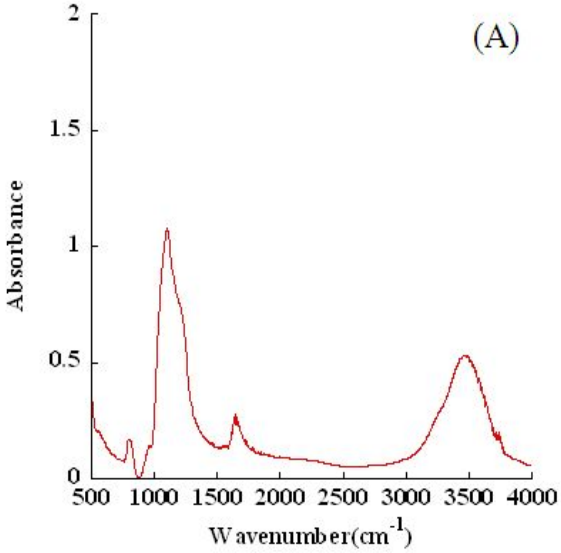
조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Material	Properties	Refractive index
Silica(Silicon dioxide)	Mw : 60.08 g/mol Form : naonopower Paticle size : 12 nm Bp : 2230 ℃ (lit.) Mp : >1600 ℃ (lit.)	1.46
Zinc oxide	Mw : 81.39 g/mol Form : naonopower Paticle size : <100 nm	2.0
Zirconium(IV) oxide	Mw : 123.22 g/mol Form : naonopower Paticle size : <100 nm Bp : 5000 ℃ (lit.) Mp : 2700 ℃ (lit.) Density : 5.89 g/ml at 25 ℃ (lit.)	2.13
Titanium(IV) oxide	Mw : 79.87 g/mol Form : naonopower Paticle size : 21 nm Mp : 1850 ℃, >350 ℃ (lit.) Density : 4.26 g/ml at 25 ℃ (lit.)	2.27

Table 1. Propertie of Metal oxides

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY



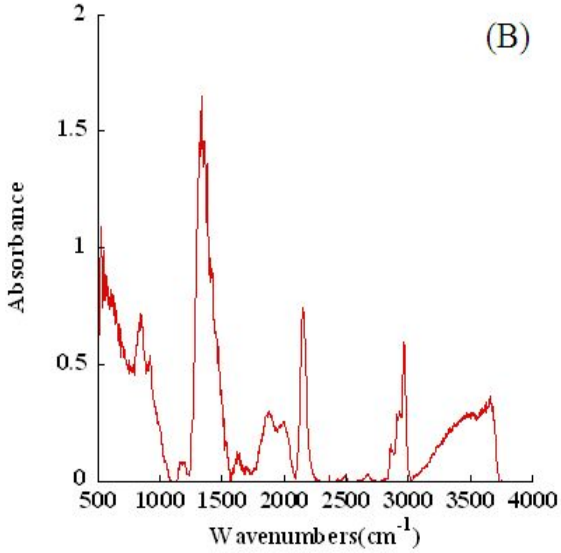


Figure 1. FT-IR data of (A) pure SiO_2 nanoparticle, (B) SiO_2 nanoparticle surface modification

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

3.4. Synthesis and Characterization of PVO resin using SiO_2 nanoparicle surface modification

3.4.1. thermal curing of SiO_2 nanoparticle surface modification embedded polysiloxane via hydrosilylation reaction

Figure 2는 PVO 기반의 SiO_2 nanoparticle surface modification embedded polysiloxane의 전반적인 합성절차를 보여준다. ethylene glycol dimethyl ether는 dispersive agent로써 표면개질된 SiO_2 를 1시간 동안 sonication을 실시하여 완전하게 분산 시킬 수 있었다. 그 후 합성된 PVO 수지와 PH4 (Phenyltris(dimethylsiloxy)silane)를 Platinum cyclovinylmethyl - siloxane complex (Pt^0·$[CH_2=CH(Me)SiO]_4$, Pt catalyst) 촉매 하에서 열 경화 시켰다. 표면개질된 SiO_2 nanoparicle의 표면부분인 Si-H는 촉매 하에 PVO의 vinyl 그룹과 수소규소화 반응(hydrosilylation reaction)을 통해 서로 결합한다. 촉매양은 반응물 총 무게의 1 wt.%로 사용하였으며, 경화 온도는 150℃에서 경화하여 hardness, transmittance, refractive Index를 측정하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

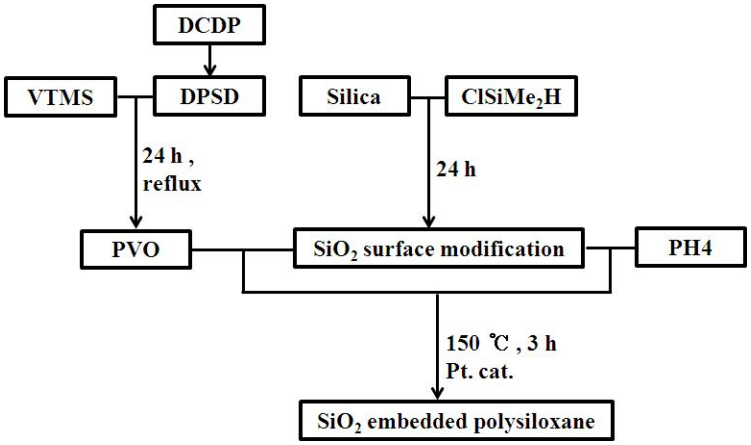


Figure 2. Procedure of polysiloxane-based resin using SiO_2 nanoparticle surface modification

3.5. Optical properties of SiO_2 nanoparticle surface modification embedded polysiloxane

3.5.1. Transmittance

광 투과율 스펙트럼은 LED 봉지재와 같은 광학적인 응용 가능성을 확인하기 위하여 측정하였다. SiO_2 nanoparticle surface modification embedded polysiloxane의 투과율은 10 × 40 × 1mm 크기로 제작하였으며 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)를 사용하여 투과율을 측정하였다. 투과율은 300~800 nm 빛의 파장에서 얻어졌으며, 그 결과 150℃에서 경화된 hybrimer의 투과율은 450 nm에서 89~90%의 투과율을 보여주었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

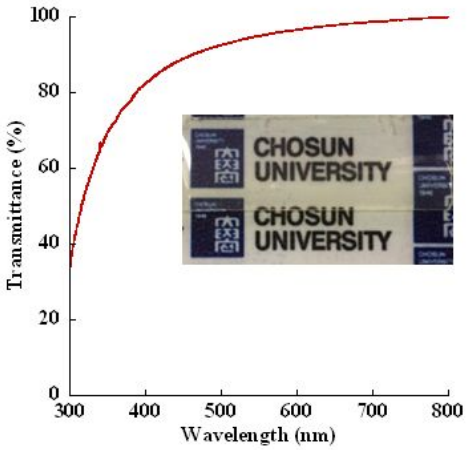


Figure 3. Transmittance of SiO_2 nanoparticle surface modification embedded polysiloxane after curing at 150℃.

3.5.2. Reflective index, hardness

경도라 함은 물체의 단단함을 의미한다. SiO_2 nanoparticle surface modification embedded polysiloxane의 굴절률과 경도는 투과율샘플과 같은 크기의 10 × 40 × 1mm의 샘플을 제작하여 refractometer (NAR-1T SOLID)로측정하였다. 측정결과 평균 1.565로 측정 되었다. 그리고 경도는 Durometer (GS-702N)로 측정을 실시하였으며, 그 결과 경도는 평균적으로 3시간 경화 후에 48로 측정되었으며, 5시간이상의 시간이 흘렀을 경우 평균 50으로 측정 되었다. 이러한 결과를 보았을 경우 경화시간이 더 경과되었을 경우 차이가 별로 없는 걸로 보여진다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

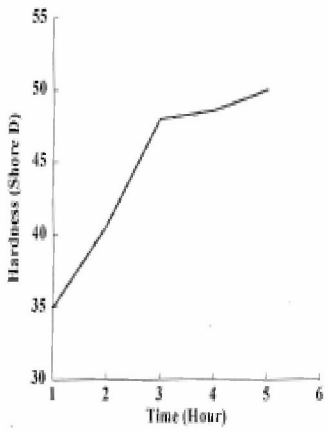


Figure 4. Hardness of SiO_2 nanoparticle surface modification embedded polysiloxane

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. Conclusion

1. Dichlorodiphenylsilane(DCDP)을 H_2O과 반응하여 Diphenylsilanediol (DPSD)을 합성하였고, 합성한 DPSD와 VTMS를 batium hydroxide monohydrate (BH) 촉매하에 합성하여 Phenyl-vinyl-oligosiloxane resin을 얻을 수 있었다.

2. 표면개질된 SiO_2 는 순수한 Silica와 Chlorodimethylsilane과 합성하여 얻게되었고 IR 로 분석하였다.

3. SiO_2 nanoparticle surface modification embedded polysiloxane는 Pt 촉매(Platinum cyclovinylmethyl-silox-ane complex, $Pt^0 \cdot [CH_2=CH(Me)SiO]_4$) 하에 합성된 PVO 수지와 표면개질된 SiO_2 사이의 수소규소화 반응을 통해 제조되었다.

4. 또한 제조된 polysiloxane는 150℃에서 3시간 동안 열 경화가 완료되며 광학 특성을 확인하기위해 경도, 굴절률 그리고 투과율을 측정하였다. 경도는 48, 굴절률은 1.565이며 투과율은 450 nm의 파장에서 89~90 %를 보여주었다.

5. 본 연구에서는 metal oxide 중에서 굴절률이 1.46인 SiO_2 를 표면개질시켜 첨가하였다. 그리하여 굴절률이 1.565인 polysiloxane을 제작할 수 있었다. 하지만 ZnO, ZrO_2, TiO_2 같은 굴절률이 높은 금속산화물이 첨가된다면 더 높은 굴절률의 polysiloxane을 제작할 수 있을 것으로 사료된다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

5. References

[1] J. C. Huang, Y. P. Chu, M. Wei, R. D. Deanin *Adv. Polym. Technol.* 23, 298 (2004).

[2] A. K. Mohammad Electrical-optical devices and systems. *PWS-KENT* Publishing, Boston Chap.4 (1990).

[3] M. I. Rubinsztajn, S. Rubinsztajn *US Patent* 6, 916, 889 (2005).

[4] M. I. Rubinsztajn, S. Rubinsztajn *US Patent* 7, 144, 763 (2006).

[5] N. Narendran, Y. Gu, J. P. Freyssinier, H. Yu, L. Deng *J Cryst Growth* 268, 449 (2004).

[6] D. Lester Steven, et al. *US Patent* 577433 (1998).

[7] R. Taskar Nikhil, et al. *W.O. Patent* 027576 (2005).

[8] Yang et al., *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 48, 692-700 (2011)

[9] Z. Yang et al. *Polymer Degradation and Stability* 96, 2145-2151 (2011)

[10] Sugo et al. *U.S Patent*, 0156753 (2009)

[11] Joon-Soo Kim, SeungCheol Yang, and Byeong-Soo Bae. *Chem. Mater.* 22, 3549-3555 (2010).

[12] Joon-Soo Kim, SeungCheol Yang, and Byeong-Soo Bae, *J Sol-Gel Sci Technol* 53, 434-440 (2010)

[13] Jungho Jin, SeungCheol Yang, Byeong-soo Bae, *J Sol-Gel Sci Technol* 61, 321-327 (2012)

[14] Naka, A., Matsumoto, Y., Itano, T., Hasegawa, K., Shimamura, T., Ohshita, J., Kunai, A., Takeuchi, T., and Ishikawa, M. *J. Organomet. Chem.*, 694, 346-352 (2009)

[15] Billmeye, F.W. *Materials Research and Standards*, 6, 295-301 (1966)

[16] W. Zou, J. Peng, Y. Yang. L. Zhang, B. Liao, F. Xiao, *Mater. Lett.* 61, 725-729 (2007)

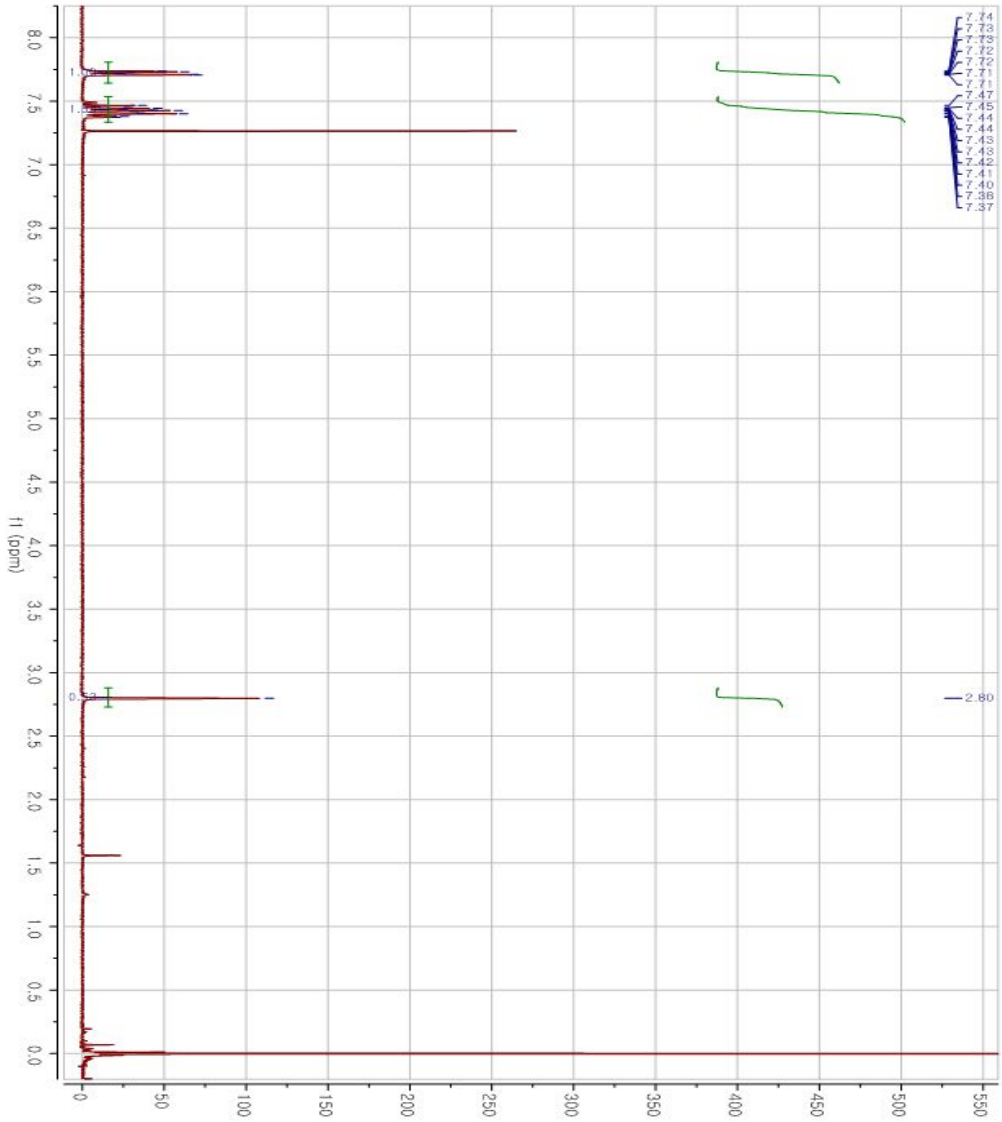
Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

6. Appendix

6.1. ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR spectra

Figure 5. ^{1}H-NMR spectra of Compound 1.



Collection @ chosun

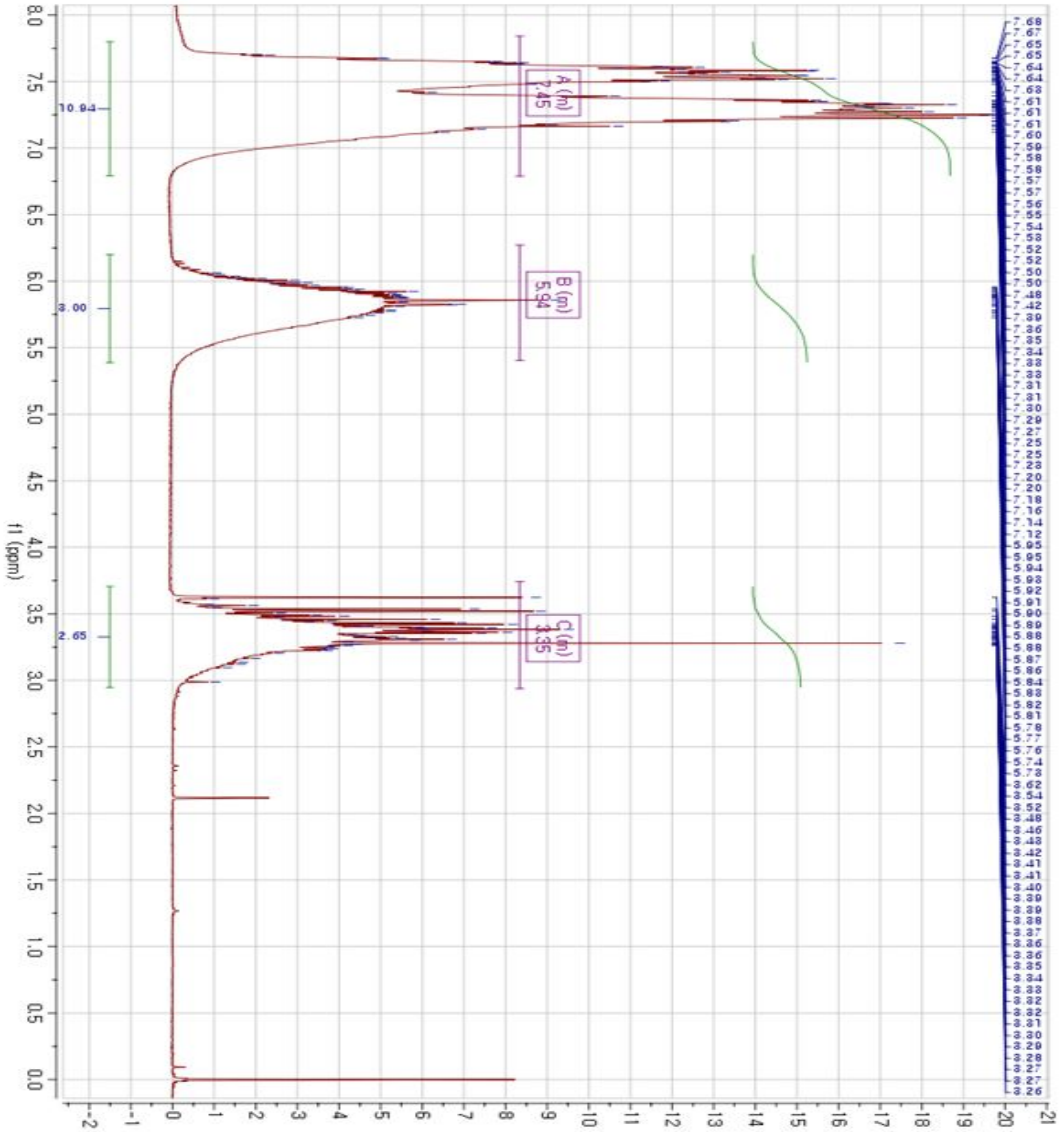
조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 6. ^{13}C-NMR spectra of Compound 1.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

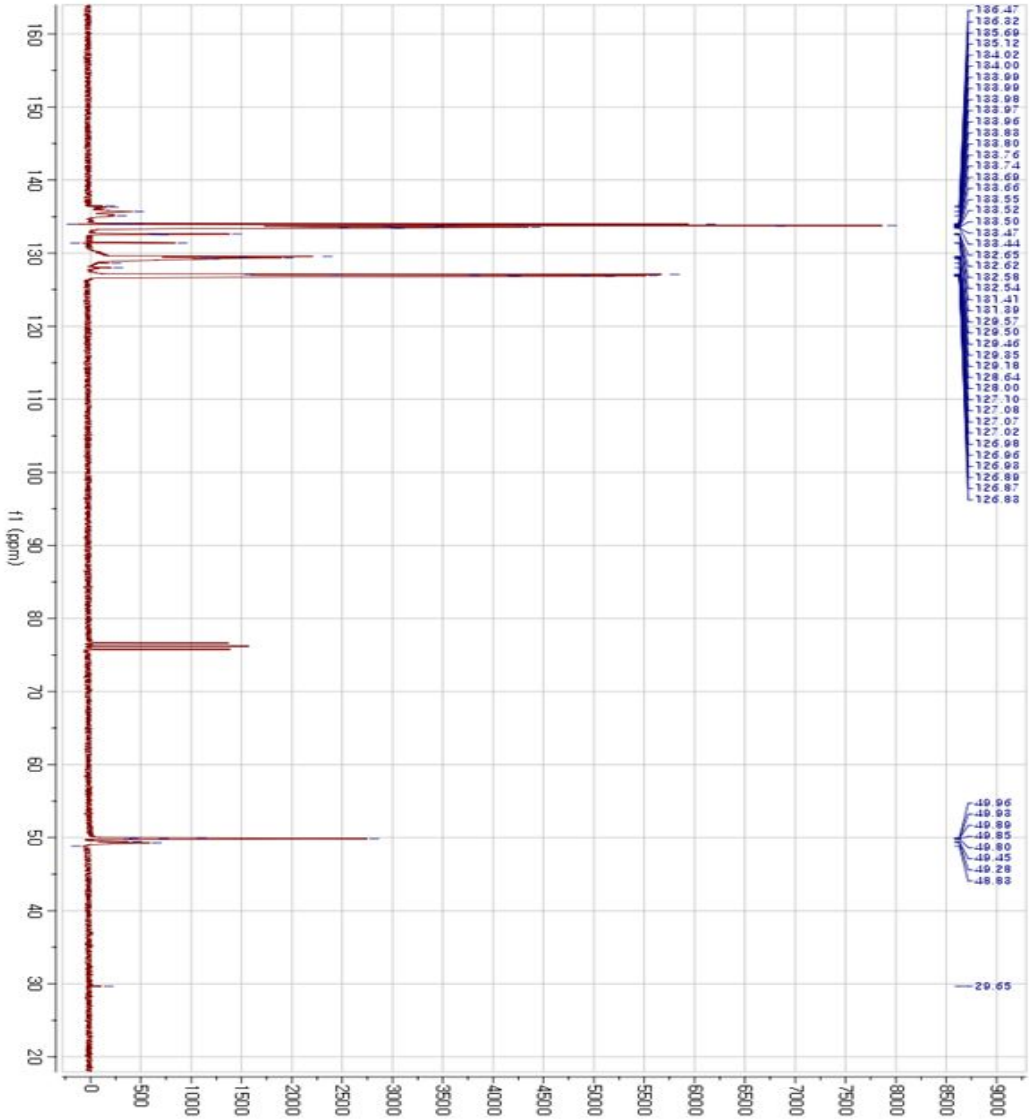
Figure 7. ^{1}H-NMR spectra of Compound 2.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 8. ^{13}C-NMR spectra of Compound 2.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Chapter Two.

Development of VOCs Sensor Based on DBR Porous Silicon

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1. Introduction

21세기 현대과학에서는 새로운 형태나 특성을 연구하는 영역으로 나노 과학(nanoscience) 및 나노 기술(nanotechnology)[1]이 급속히 발전하고있다. 나노 과학의 한 분야인 다공성 실리콘은 반도체 재료로도 사용되는 실리콘 웨이퍼에 전기화학적 식각[2-6]을 통하여 나노 크기의 기공과 입자를 갖게하는 것이며, 1950년대에 Uhlir[7]와 Turner[8]에 의하여 합성되어졌다. 이 다공성 실리콘(Porous Silicon)은 표면적이 높은 실리콘 나노 크리스탈의 네트워크이다. 그리하여 다공성 실리콘은 실리콘 웨이퍼의 특성과 형성조건에 따라 수 나노 크기에서부터 수 마이크로 크기까지의 기공을 생성하게 되는데, 이에 따라 광학적 특성인 광 발광성(Photoluminescence) 와 광 반사성(Optical reflectivity)를 갖게 된다. 여기서 실리콘 웨이퍼의 특성이라 하면, 다공성 실리콘은 불순물 반도체에 속하게 되는데 그 종류에는 p-type 과 n-type로 구분이 된다. p-type 실리콘은 붕소(B)가 불순물로 도핑되어 있어 Positive hole을 가지며, P-type의 다공성 실리콘은 광 반사(Optical reflectivity)의 특징을 가진다[9]. 그리고 n-type 실리콘은 인(P)이 불순물로 도핑되어 Negative electron을 지니며, n-type의 다공성 실리콘은 광 발광성(Photoluminescence)의 특징을 가진다. 이러한 광학적인 특성들로 인하여 여러 가지화합물들을 탐지하는 화학센서[2], DNA를 감지하는 생물학적 센서[10], drug delivery systems[11]으로 이용할 수 있다.

본 연구에서는, 다층 다공성 실리콘인 distributed-Bragg-reflector (DBR) 다공성 실리콘을 이용하여 원유를 증류할 때 생성되는 나프타(Naphtha)를 감지 할 수 있는 VOCs 센서로서의 응용 가능성 알아보고자 한다. 나프타(Naphtha)는 원유 증류시 30 ~ 220℃의 끓는점 범위에서 유출되는 탄화수소의 혼합체이며, 끓는점 30 ~ 100℃의 경질나프타와 110 ~ 200℃의 중질 나프타로 나뉘어진다. 나프타의 구성성분 Table 1. 중에서도 n-hexane, toluene, benzene의 순수 증기압(vapor pressure)이 다공성 실리콘 표면의 기공과 반응하여 흡착, 탈착시의 광 반사의 변화를 조사하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

component	weight %
Naphtha : Low boiling point naphtha	100 %
N-hexane	25-35 %
Xylene	25-35 %
Toluene	15-20 %
Cyclohexane	15-20 %
Pentane	15-20 %
Heptane[and isomers]	12.5-15 %
Ethylbenzene	5-7 %
Benzene	3-5 %
1,2,4-Tremethylbenzene	2-3 %
Sulfur	0-1.5 %

Table 2. Component of Naphtha

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2. Experimental Section

2.1. Materials & Instrument

2.1.1. Materials

distributed-Bragg-reflector (DBR) 다공성 실리콘을 제작하기 위해 0.0008 - 0.0012Ω · cm 의 저항 값을 갖는 p-type(B-doped)의 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 그리고 전기화학적 식각을 위해 사용한 식각용매는 48% HF 수용액 (St. Louis, MO, USA, Sigma-Aldrich)와 순수한 ethanol (Sigma-Aldrich) 을 이용하여 3:1 혼합용액을 사용하였다. 또한 Etching cell은 Teflon cell을 사용하였으며, 전류을 흘려보내주기 위하여 Keithley 2420(Cleveland, OH, USA, Keithley Instruments Inc.)를 사용하였다. (-) 전극에는 백금 (Pt) wire를, (+) 전극에는 알루미늄 (Al) 판을 사용하였다. Sensing을 위한 용매로는 Toluene, n-hexane는 OCI에서 구입하여 사용하였다. 용매들은 아르곤 하에 sodium/benzophenone을 사용하여 24시간 이상 환류 시킨 후 사용하였다. 그리고 benzene(99% A.C.S regent)은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다.

2.1.2. Instrument

실리콘 웨이퍼에 전기적 전류는 흘려보내주기 위해 keithley 2420(Cleveland, OH, USA, Keithley Instruments Inc.)를 사용하였다. 합성된 p-type 다공성 실리콘은 Ocean Optics USB-2000 spectrometer을 사용하여 샘플의 광 반사성(Optical reflectivity)을 측정하였다.

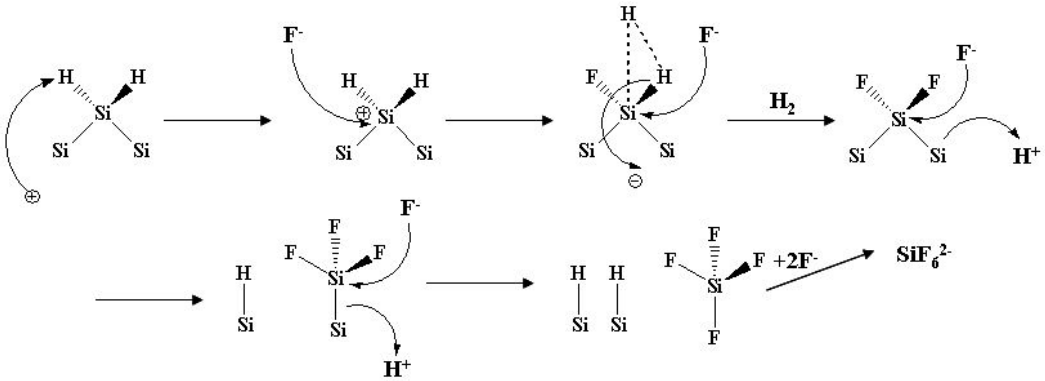
Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2. Experiment

2.2.1. Preparation of DBR Porous Silicon Sample

다공성 실리콘은 실리콘 웨이퍼를 전기화학적인 식각을 통하여 표면에 나노크기의 기공과 나노입자를 갖게한다. 전기화학적 식각의 원리는 Scheme 5에 나와있으며, HF(Hydrofluoric acid) 하에 전류를 흘려주면 실리콘 웨이퍼에 있는 Hole의 도움을 받아 H_2SiF_6와 H_2를 생성하여 식각이 진행되어 웨이퍼 표면에 일정한 패턴의 다공성 기공을 형성한다. 우리는 Teflon으로 제작된 etching cell 사이에 알루미늄 판을 고정시키고, 그 위에 실리콘웨이퍼를 1.5 cm^2 의 크기로 잘라 O-ring 으로 고정시킨 후, 48% HF 수용액과 순수한 ethanol 을 3:1 비율로 섞어서 제작한 용매를 실리콘 웨이퍼 위에 주입하고 그물 형으로 구부린 백금 (Pt) 선을 솔루션 안에 넣어 백금선 (-) 전극에, 알루미늄 판은 (+) 전극에 연결하여 Keithley 2420를 사용하여 전류를 160 mA · 1 sec, 60 mA · 9.6 sec로 50회 반복하여 흘려주었다. 그 결과 Figure 12와 같이 653 nm의 파장을 갖는 빨강색의 다공성 실리콘을 제작 할 수 있었다.



Scheme 5. Mechanism of Si oxidation during the formation of PSi

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.2. Optical characterization of DBR Porous Silicon

제작된 DBR Porous Silicon의 반사 스펙트럼은 Ocean Optics S2000 spectrometer 로 측정할 수 있었다. 반사 스펙트럼은 텅스텐 광원 (white light) 을 사용하여 실리콘 웨이퍼의 표면 중앙에 90° 각도로 입사될 수 있도록 하였다. 실리콘 표면에서 반사된 빛은 CCD detector에 보내져 정량적인 신호로 바뀌어 컴퓨터로 전송하여 스펙트럼을 확인할 수 있다. 각각의 측정과 분석은 재현성을 위하여 3번 이상 수행하였다.

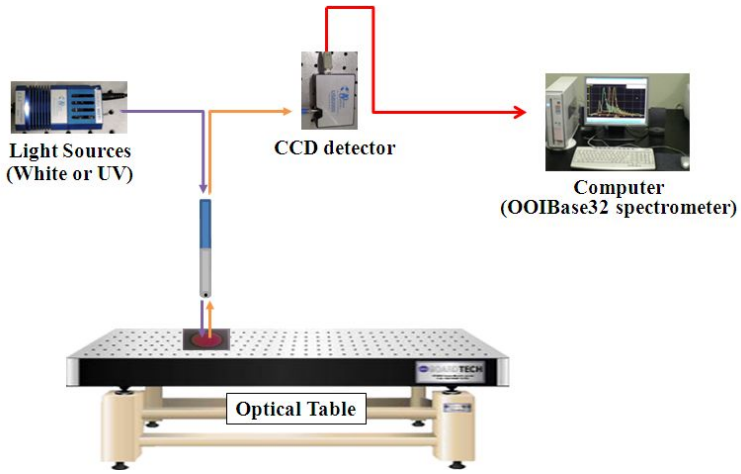


Figure 9. Bench setup for optical characterization of DBR PSi

2.2.3. Detection of Naphtha vapors by DBR Porous Silicon

DBR PSi의 sensing 실험은 figure 9 의 구조에 figure 10 을 추가 설치하여 실시하였다. 특수하게 제작된 셀 안에 P-type DBR Porous Silicon을 넣은 다음, 수직으로 투사광선을 조사하였다. figure 8 과 같이 첫 번째 U자형 유리관에 Organic Solution(N-hexane, Toluene, Benzene)을 넣고, 유량계로부터 1 L/min의 양의 Ar가스를 유입시키게되면 Ar 가스가 유기용매(N-hexane, Toluene, Benzene)를 지나면서 유기용매의 순수한 증기가 흘러나와 다공성

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

실리콘의 기공(Pore)에 채워지게 되므로써 변화되어지는 광 반사를 나타내는 피크의 이동을 측정하였다. 유기용매 증기와의 반응을 마친 다공성 실리콘의 표면을 순수하게 만들기 위해서 순수한 Ar 가스를 3회 정도 유입하여 유기용매 증기를 완전히 제거하였다.

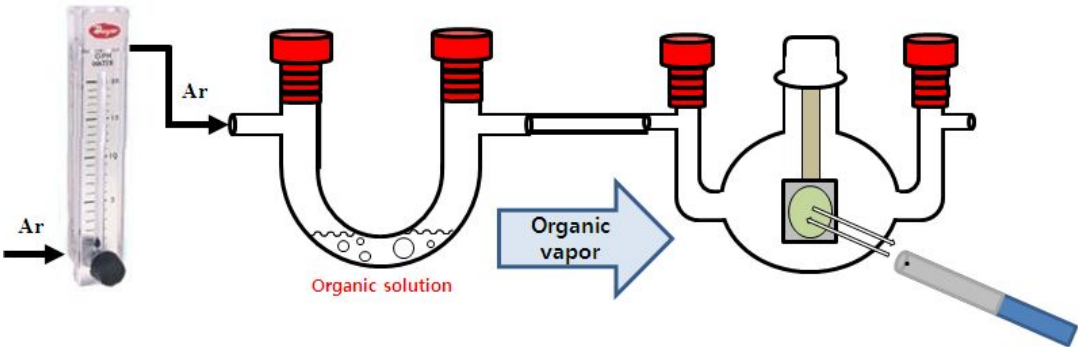


Figure 10. Setup of Naphtha vapors by DBR Porous Silicon

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3. Results and Discussion

3.1. Preparation result of the DBR PSi

본 연구는 0.0008 ~ 0.0012 Ωcm 의 저항을 갖는 p-type 실리콘 웨이퍼를 사용하여 160 mA · 1 sec, 60 mA · 9.6 sec로 50회 반복하여 전기화학적 식각을 통해 파장이 653 nm, FWHM 18 nm 의 광 반사성 (Optical reflectivity) 을 갖는 다공성 실리콘을 제작하였다. 샘플의 광학적인 특성을 확인하기 위해 Ocean Optics S2000 spectrometer 를 사용하여 스펙트럼을 확인 하였다.

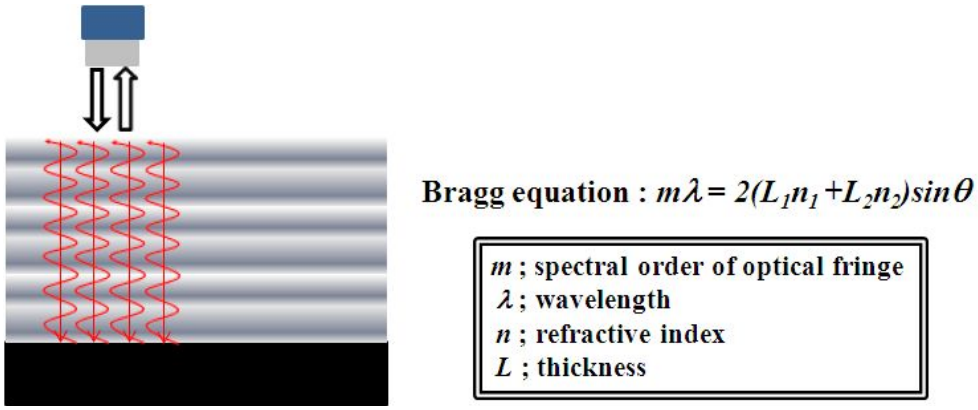


Figure 11. principle of reflectivity spectrum

반사파의 경우 Bragg 식에 따라 파장이 나타나며 실리콘 표면에 백색광원 (360-2000 nm) 빛을 입사하게되면, 일부는 실리콘의 표면에서 반사가 되고 다른 빛의 일부는 다공성 실리콘 층에 반사되어 나온다. 반사되어 나오는 다른 두 파장이 다공성 실리콘 층의 두께 (L) 에 따라 하나의 파장은 보강간섭을 하고 다른 하나의 파장은 상쇄간섭을 하는데 이때 보강 및 상쇄간섭현상은 Figure 11 와 같이 Bragg 식에 따른다. 이 식에서 $sinq$ 가 90 ° 일 때 $2(L_1n_1+L_2n_2)$ 이 되므로 파장은 PSi 의 굴절률과 기공(Pore)의 깊이에 의해 결정된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

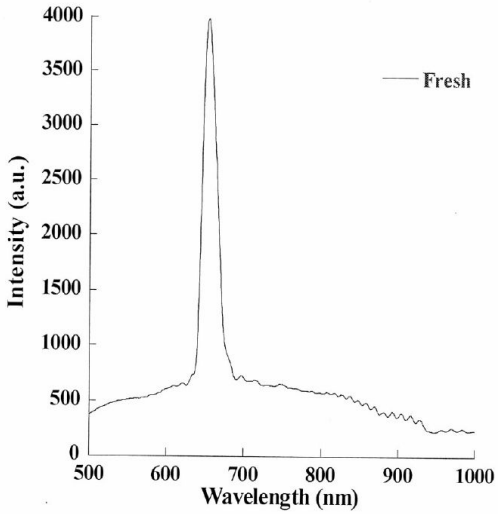


Figure 12. DBR Porous Silicon of reflectivity spectrum

3.2. Detection result of Naphtha vapors by DBR Porous Silicon - WL(White Light)

VOCs 센서로서의 응용성을 확인하기 위해 제작된 DBR 다공성 실리콘에 유기용매(Tolene, Benzene, N-hexane)가 어떠한 영향을 미치는지 확인하였다. Table 3 은 실험에 사용 된 유기용매(Tolene, Benzene, N-hexane)들의 25℃, 1 atm에서의 증기 압력을 나타내었다.

Vapor Pressure	mmHg
Toluene	26
Benzene	80.85
N-hexane	121.26

Table 3. Organic Solution Vapor Pressure (25℃, 1atm)

Table 3 에서 이론상의 유기용매 증기압은 Toluene 〈 Benzene 〈 N-hexane 이

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

라는 것을 확인하였다. 실제 실험에서도 DBR 다공성 실리콘에 백색광을 조사하고 Toluene, Benzene, N-hexane의 증기를 불어넣어 주었을때, 653nm에서 Toluene의 경우 17 nm, Bezene의 경우 48 nm, N-hexane의 경우 71 nm가 이동함을 Figure 11에서 확인하였다. 세 가지 유기용매를 비교하였을때 이동 폭은 예상한 바와 같이 Toluene 〈 Benzene 〈 N-hexane 순으로 나타나었다. 즉, 세 가지 유기용매에 의한 파장이동은 증기압차에 비례한다고 해석할 수 있다.

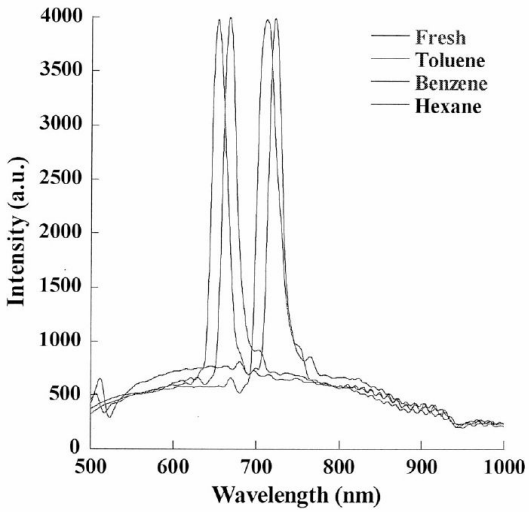


Figure 13. Reflectivity peak shift according to Organic Solution Vapor Pressure

또한, 우리는 유기용매(Hexane, Benzene, Toluene)의 증기압차에 대한 파장변화를 증명하기 위해 유기용매의 증기압 변화에 따른 파장이동을 확인하기 위하여 실험을 진행하였고 실험의 진행은 Figure 10 의 과정에서 첫 번째 U관 과 두 번째 U관 사이에 Ar 가스가 첨가 될 수 있도록 하여 유속은 1L/min, 2L/min 를 추가로 더 유입시켜 주었다. 그 결과 Figure 14 의 데이터를 얻을 수 있었다. 일반적으로 파장변화는 굴절률, 분석물의 기능 및 증

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

기압 뿐만 아니라 실리콘의 기공과 특성에 의존한다. 하지만 이 연구에서는 동일한 DBR 실리콘 칩으로 진행하였기에 유기용매의 증기압에 따라서 파장이 변화하는걸 확인 할 수 있었다.

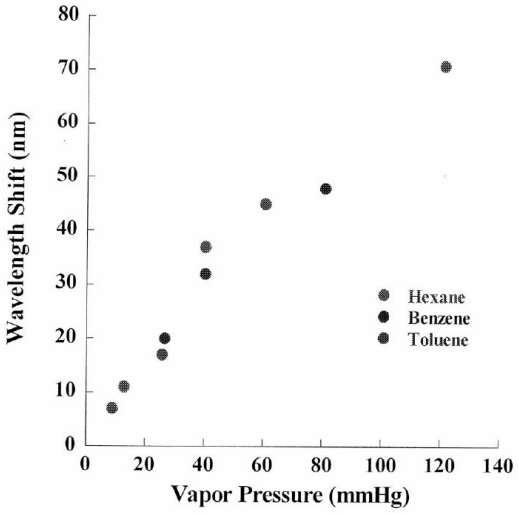


Figure 14. A plot for the relationship between the different vapor pressures of three analytes and change of wavelength

3.2. Detection result of Naphtha vapors by DBR Porous Silicon - Laser

Sensor로써의 더 민감한 감도를 알아보기 위하여 400-1000 nm 까지 발산하는 백색광원 대신 LASER(Light Amplification by Simulated Emission of Radiation) light source (λ_{em} = 653nm)를 이용하여 sensing 진행을 하였다. Figure 15 에서 보듯이 Toluene (1016) 〈 Benzene (827) 〈 Hexane (571) 순으로 소광현상이 더 크게 나타난 결과를 볼 수 있었다. 이는 백색광을 조사하여 반사 스펙트럼 피크의 이동의 결과와 같이 Hexane, Benzene, Toluene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

의 증기압으로 인한 유기증기입자가 Porous Silicon의 기공에 채워지는 속도에 따라 소광된 정도가 모두 다르다는 것을 알 수 있다.

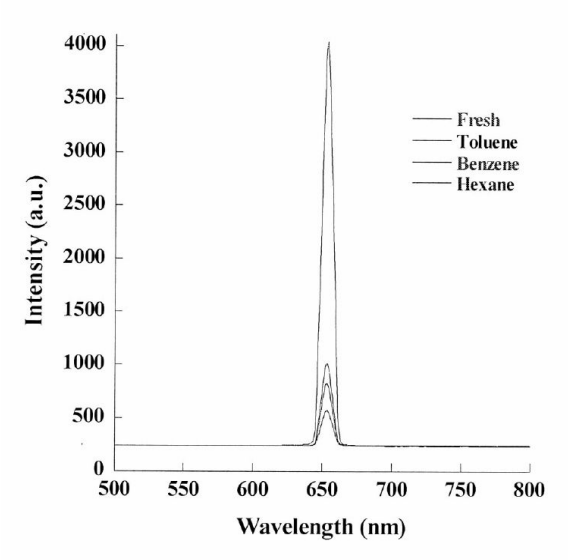


Figure 15. DBR Porous Silicon of reflectivity spectrum under Laser

그리고 제작된 DBR 다공성 실리콘 칩이 일회성이 아닌 반복성을 확인하기 위하여 재현성 실험을 실시하였다. 총 500 sec 동안 실시하여 1분이상의 간격을 두고 Sensing을 3회 진행하였다. 기본 Intensity를 4000으로 맞춘 후 유기용매의 증기를 유입시키면 증기압에 따라서 Intensity가 다르게 낮아지는 결과를 측정하여, Figure 16 의 데이터를 얻을 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

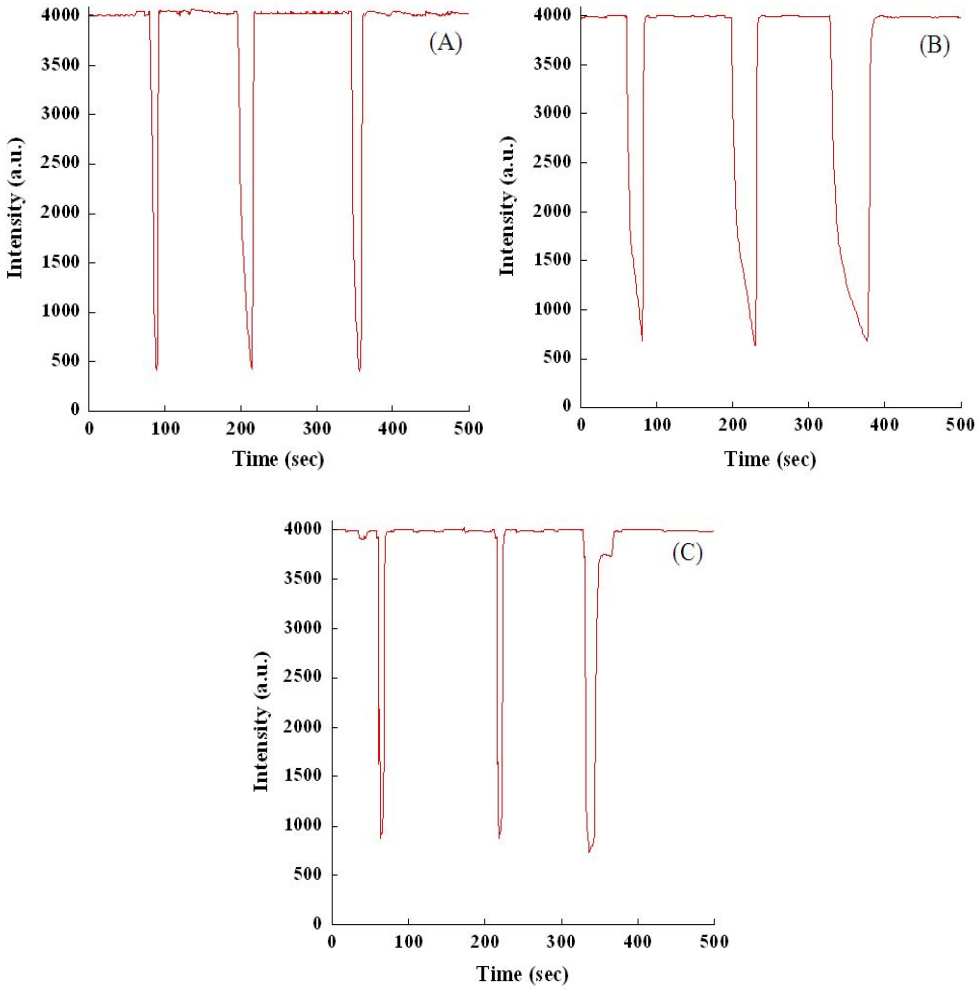


Figure 16. Reproducibility of VOCs Sensing
(A) Hexane, (B) Benzene, (C) Toluene

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. Conclusion

1. P^{++}-type의 실리콘 웨이퍼를 이용하여 전기화학적 식각을 통해 DBR PSi을 제작하였고, 백색광을 조사하였을 때 653nm 영역을 갖는 빨강색 광학 반사스펙트럼을 확인 할 수 있었다.

2. Naphtha를 구성하는 대표물질인 N-hexane, Benzene, Toluene을 이용하여 각 유기용매의 증기압에 따라 N-hexane은 71 nm, Benzene은 48 nm, Toluene은 17 nm 이동함을 확인 하였다.

3. 또한 유기용매의 증기압 변화에 따른 반사 스펙트럼의 이동을 측정한 결과 스펙트럼의 이동은 증기압에 따른다는 것을 확인 하였다.

4. 653 nm Laser를 사용하여 유기용매에 대한 Sensing 진행 후 소광현상을 확인 하였고, 화학적 Sensor로써 응용성 있는 재현성 실험을 진행하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

5. References

[1] Diesinger. H.; Bsiesy, A.; Heino, R. *phys. stat. sol.* 197, 561-565, (2003)

[2] H. Sohn, S. Letant, M. J. Sailor, and W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 5399, (2000).

[3] A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M, Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui, and G. Bomchil, *Surf. Sci.* 254, 195-200, (1991).

[4] L. T. Canham, Appl. *Phys. Lett.* 57, 1046-1048, (1990).

[5] A. G. Cullis, and L. T. Canham, *Nature*, 353, 335-338, (1991).

[6] F. Gaspard, A. Bsiesy, M. Ligeon, F. Muller, and R. J. Herino, *Electrochem. Soc.* 136, 3043-3046, (1989).

[7] A. Uhlir. *J. Tech. Bell syst.* 35, 333 (1956).

[8] D. R. Turner. *J. Electochem. Soc.* 105, 402 (1958).

[9] Pickering, C. ; Beale, M. I. J. ; Robbins, D. J. ; Pearson, P. J. ; Greef, R J. J. *Phys. C, Solid State Phys.* 17, 6335, (1984).

[10] V.S. Lin, K. Motesharei, K. S. Dancil, M. j. Sailor, M. R. Ghadiri. *Science*. 278, 840-843 (1997).

[11] E. J. Anglin, L. Cheng, W. R. Freeman and M. J. Sailor, *Adv. Drug Deliver Rev*. 60, 1266 (2008).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

감사의글

먼저 오늘의 제가 있기까지 자식을 위해 사랑으로 희생하신 부모님의 하해와 같은 은혜에 깊은 감사의 마음을 전하고 싶습니다. 또한 어른스러운 동생에게 고맙다는 마음을 전하고 싶습니다.

대학원에 입학하여 연구를 시작한 게 엊그제 같은데 벌써 졸업이라는 시점에 오게 되었습니다. 석사과정 동안 애정과 격려를 아끼지 않으셨던 저의 스승이신 손홍래 교수님께 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 지난 2년간의 시간을 뒤돌아보니 교수님의 가르침을 조금이나마 깨우치게 되었습니다. 앞으로 교수님의 가르침 잊지 않고 열심히 노력하겠습니다. 또한 학문을 연구하는 끊임없는 태도와 노력을 늘 강조하시고 세심하게 정성을 다하여 지도 편달 해주신 화학과 고문주 교수님, 이범규 교수님, 류설 교수님, 이종대 교수님, 임종국 교수님, 이재관 교수님, 김호중 교수님께 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 석사과정동안 많은 힘이 되어 주고 여러 방면으로 도와주신 선배들인 성기형, 보민이형, 성용이형 그리고 석사과정을 같이 보낸 성룡이형, 성웅이형 정말 감사하고 저의 대학원 동기인 성은이형, 상수형, 동희, 종준, 강빈, 지훈이 그리고 대학원 후배이지만 친구인 보미나, 대윤이 마지막으로 뒤에서 응원해주고 믿고 잘 따라와준 후배인 미애, 주천이에게 깊은 감사의 말을 전하며 지속적인 우정을 갖고자 합니다. 마지막으로 제가 지금 이 자리에 있게 도와주신 모든 분들께 다시한번 감사의 말씀을 전하며 앞으로는 보다 큰 목표를 향해 부단한 노력을 다 하겠습니다.

Collection @ chosun